

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. August 2003 (28.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/070634 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 21/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01538

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 2003 (15.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 07 627.8 22. Februar 2002 (22.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Straße 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DZIOBEK, Frank [DE/DE]; Walkmühlenstrasse 113, 45470 Mülheim/Ruhr (DE). CLAES, Detlev [DE/DE]; Am Erlenkamp 16, 44801 Bochum (DE). JOHANNING, Joachim [DE/DE]; Rolandsfeld 29, 46045 Oberhausen (DE). MAURER, Rainer [DE/DE]; Martinstrasse 4, 58332 Schwelm (DE). SZONN, Erich [DE/DE]; Fuchsweg 5, 58454 Witten (DE).

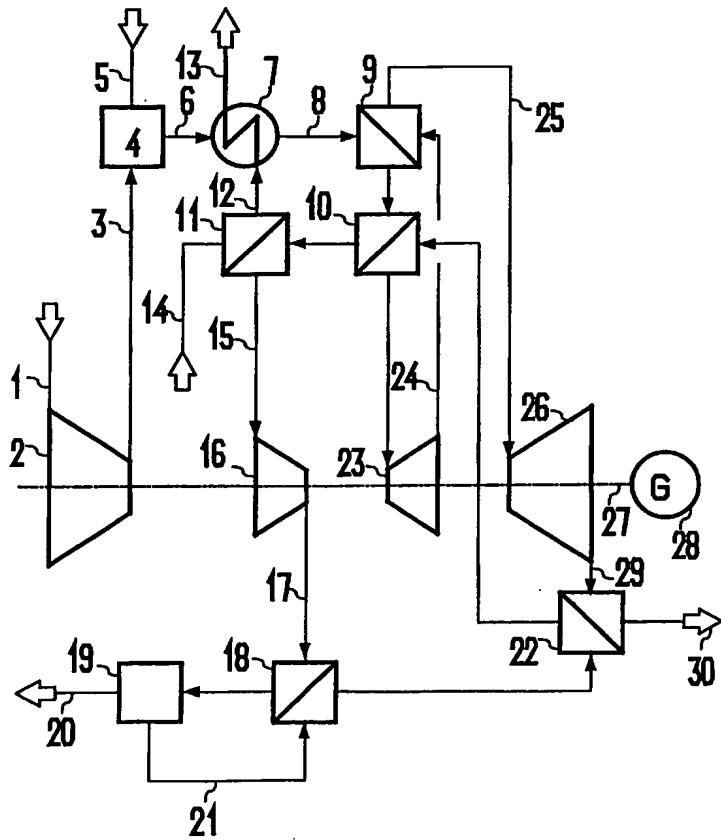
(74) Gemeinsamer Vertreter: UHDE GMBH; LP-Patents, Friedrich-Uhde-Straße 15, 44141 Dortmund (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF NITRIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SALPETERSÄURE



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of nitric acid having a concentration of between 50 and 76 %, from ammonia and gas containing oxygen, under pressure, according to a single pressure method or dual pressure method. The expansion of the residual gas takes place in at least two stages in a work efficient manner. At least one device for heating the previously expanded gas to a temperature of more than 450° is disposed between every other expansion stage, using waste heat from the production process of nitric acid.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure einer Konzentration zwischen 50 und 76% aus Ammoniak und sauerstoffhaltigem Gas unter Druck nach dem Eindruck- oder Zweidruckverfahren, wobei die Expansion des Restgases unter Gewinnung von Arbeit in mindestens zwei Stufen erfolgt, und zwischen je zwei Expansionsstufen mindestens eine Einrichtung zur Aufheizung des zuvor entspannten Restgases auf eine Temperatur von über 450° C angeordnet ist, welche Abwärme aus dem Herstellungsprozess von Salpetersäure verwendet.



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein besonders wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von ca. 50 bis 76 prozentiger Salpetersäure durch Verbrennung von Ammoniak mit einem sauerstoffhaltigen Gas, insbesondere Luft, unter Druck mit gleichzeitiger Ausnutzung der Reaktionswärme für die Gewinnung von Nutzenergie, welche in Form von Dampf oder elektrischer Energie bereitgestellt wird.

[0002] Die Herstellung von Salpetersäure im Bereich von 50 bis 76 prozentiger Konzentration geschieht üblicherweise in Anlagen nach dem Ostwald-Prozess, wie sie z.B. in der Publikation „Anorganische Stickstoffverbindungen“ von Mundo/Weber, Carl Hanser Verlag München Wien 1982, einem Sonderdruck aus „Winnacker/Küchler, Chemische Technologie, Band 2; Anorganische Technologie I, 4. Auflage“ sowie in der WO 01/68520 A1 beschrieben werden.

[0003] Hiernach wird zwischen Eindruck- und Zweidruckverfahren unterschieden: Bei Eindruckverfahren wird zunächst die Luft auf einen mittleren (ca. 5 bar) oder hohen Druck (ca. 12 bar) komprimiert, dann unter Druck befindliches Ammoniak hinzugemischt und die Mischung dann katalytisch verbrannt. Nach der Abkühlung wird das gebildete Stickoxid mit verdichteter Sekundärluft versehen und in wässriger Lösung absorbiert, wobei sich Salpetersäure bildet. Das restliche Gas, im folgenden als Restgas bezeichnet, wird gereinigt, entspannt und in die Atmosphäre gegeben.

[0004] Bei Zweidruckverfahren findet nach der katalytischen Verbrennung und der anschließenden Abkühlung eine weitere Verdichtung statt, um die Absorption bei einem höheren Druck als die Verbrennung betreiben zu können.

[0005] Sowohl die ein- oder mehrstufige Verdichtung des Einsatzgases, in der Regel Luft, als auch die Entspannung des Restgases werden üblicherweise mittels Turboverdichtern bzw. Turboexpandern durchgeführt, welche alle untereinander leistungsgekoppelt arbeiten, wobei unterschiedliche Drehzahlen durch Getriebe ausgeglichen werden. Da die bei der Entspannung gewonnene Arbeit normalerweise nicht für den Betrieb der Verdichtung des Einsatzgases ausreicht, wird zusätzliche Antriebsenergie benötigt.

[0006] Nach dem Stand der Technik wird zur Bereitstellung dieser zusätzlichen Antriebsenergie entweder ein elektrischer Antrieb oder eine energetisch optimierte

Dampfturbine eingesetzt, welche mit Anteilen des Dampfes betrieben wird, der bei der Abkühlung des stickoxidreichen Gases nach der katalytischen Verbrennung in dampferzeugenden Einrichtungen gewonnen wird. Dieser Hilfsantrieb wird auch zum Starten des Prozesses eingesetzt und gilt bei Fachleuten als unverzichtbar.

5

**[0007]** Nachteilig ist jedoch der Dampfverbrauch der Dampfturbine, der etwa ein Drittel bis zur Hälfte der Gesamtdampfproduktion ausmacht. Dies gilt insbesondere dann, wenn der erzeugte Dampf anderweitig genutzt werden kann, etwa im Rahmen einer Anlage zur Konzentrierung von Salpetersäure oder zur Verstromung oder zu 10 Heiz- oder anderen Zwecken, falls sich die Anlage zur Herstellung von Salpetersäure innerhalb eines größeren Anlagenkomplexes befindet. Will man jedoch auf eine Dampfturbine als Hilfsantrieb verzichten, muss die Leistung des Restgasexpanders so weit gesteigert werden, dass seine Leistungsabgabe der Leistungsaufnahme der Verdichter entspricht. Dies führt bei Einsatz der Technologie, wie sie dem herkömmlichen 15 Stand der Technik entspricht, zu kaum überwindbaren Schwierigkeiten.

**[0008]** Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, eine Salpetersäureanlage derart zu gestalten, dass mehr hochwertige Nutzenergie in Form von Prozessdampf oder elektrischer Energie an externe Verbraucher abgeführt werden kann. Weiterhin 20 soll entweder auf den regulären Betrieb einer Dampfturbine verzichtet und die eingesparte Dampfmenge zur anderweitigen Verwertung zur Verfügung gestellt werden können oder der reguläre Betrieb der Dampfturbine soll im wesentlichen der Stromerzeugung dienen und nicht als Verdichterantrieb. Weiterhin soll eine Möglichkeit geschaffen werden, in wirtschaftlicher Weise ganz auf eine Dampfturbine verzichten zu können.

25

**[0009]** Die Erfindung löst die Aufgabe dadurch, dass

- die Expansion des Restgases unter Gewinnung von Arbeit in mindestens zwei Stufen erfolgt,
- wobei zwischen je zwei Expansionsstufen mindestens eine Einrichtung zur Aufheizung des zuvor entspannten Restgases auf eine Temperatur von über 450 °C angeordnet ist, welche Abwärme aus dem Herstellungsprozess von Salpetersäure verwendet.

**[0010]** Überraschenderweise zeigte sich, dass die so in den Turboexpandern gewinnbare Arbeit genau ausreicht, um den bzw. die Turboverdichter anzutreiben. Dies ist insofern erstaunlich, da die Aufteilung einer Expansionsstufe in mehrere Expansionsstufen zwangsläufig mit einer Verminderung des thermischen Gesamtwirkungsgra- 35

des eben dieser Expansion verbunden ist, insbesondere dann, wenn noch eine Zwischenaufheizung erfolgt. Dies folgt aus den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten des offenen Gasturbinenprozesses, im Folgenden als Joule-Prozess bezeichnet, der durch nacheinander angeordnete adiabate Verdichtung, isobare Wärmezufuhr, adiabate Entspannung und isobare Wärmeabfuhr durch Ausstoß der Abgase gekennzeichnet ist.

[0011] Die wichtigste Kenngröße im Joule-Prozess ist der thermische Wirkungsgrad  $\eta$ , der bei Wärmekraftmaschinen die Leistung  $P$  mit dem zugeführten Wärimestrom  $Q$  ins Verhältnis setzt:  $\eta = P / Q$ . Für ein gegebenes Gas besteht im idealen Joule-Prozess für den thermischen Wirkungsgrad lediglich eine Abhängigkeit vom Verhältnis des Druckes vor der Verdichtung zu dem nach der Verdichtung. Hier gilt:  $\eta = 1 - (p_1/p_2)^n$  mit  $n = 1 - 1/\kappa$ , ( $\kappa$  = Isentropenexponent),  $p_1$  ist dabei der Anfangsdruck und  $p_2$  der Enddruck. Der thermische Wirkungsgrad ist hier unabhängig von der zugeführten Wärmemenge.

[0012] Teilt man die Expansion jedoch in zwei Stufen auf und führt zwischen jeweils Wärme zu, so kann sich der thermische Wirkungsgrad insgesamt nur verringern. Betrachtet man nämlich einen thermodynamischen Kreisprozess, bei dem zwischen den Drücken  $p_1$  und  $p_2$  ein Druck  $p_m$  eingestellt wird, bei welchem ein Teil der Wärme zugeführt wird, so gilt nur noch für die erste Expansionsstufe  $\eta = 1 - (p_1/p_2)^n$ , für die zweite Expansionsstufe gilt  $\eta = 1 - (p_1/p_m)^n$ , wobei  $p_1/p_m$  größer als  $p_1/p_2$  ist. Dieses geringere Druckverhältnis für die zweite Expansionsstufe bewirkt also einen geringeren thermischen Wirkungsgrad der zweiten Expansionsstufe im Vergleich zur ersten Expansionsstufe. Somit gilt auch für jede Summe, dass der Gesamtwirkungsgrad abnehmen muss. Das gleiche gilt analog auch für jede mehrstufige Expansion.

[0013] Da der Herstellungsprozess für Salpetersäure durch einen solchen Kreisprozess näherungsweise darstellbar ist – die Wärmezufuhr erfolgt hier durch das Freiwerden der Reaktionsenthalpie sowie mittels Wärmeverschiebungssystemen – folgt für den Fachmann, dass die Aufteilung der Expansion in mehrere Stufen mit Zwischenaufheizung eigentlich dazu führen müsste, dass der thermische Gesamtwirkungsgrad sinkt und somit auch der Anteil der auskoppelbaren Wärme, der in Antriebsenergie umwandelbar ist. Es bestand daher das Vorurteil, dass durch mehrstufige Expansion insgesamt nicht mehr Antriebsenergie als durch einstufige Expansion bereitgestellt werden könne.

[0014] Im Falle des Herstellungsprozesses für Salpetersäure zeigte sich jedoch, dass die thermodynamisch bedingte Verringerung des Expander-Wirkungsgrades keine Auswirkungen auf den thermischen Gesamtwirkungsgrad der Anlage hat. Ge- 5 genüber einer einstufigen Expansion weist eine zweistufige Expansion bei gleicher Ge- samtwärmezufuhr zum Restgas zwar eine höhere Restgastemperatur hinter der letzten Expansionsstufe auf, aber die Wärme dieses Restgases wird aufgrund dieser höheren Temperatur in einer Salpetersäureanlage nutzbar und kann verwertet werden. Auf 10 diese Weise wird die zu erwartende Verringerung des Gesamtwirkungsgrades dadurch überkompensiert, dass ein deutlich größerer Anteil an Abwärme nutzbar wird. Dieser musste zuvor in die Atmosphäre geleitet werden, weil er sich auf einem solch niedrigen 15 Temperaturniveau befand, dass er nicht wirtschaftlich nutzbar war.

[0015] Ferner zeigte sich, dass über den Eigenbedarf der Verdichtungsantriebe 15 hinaus von den Expansionsstufen auch mechanische Überschussenergie erzeugt werden kann, wenn die Temperatur, mit der das Restgas in die Expansionsstufen geleitet wird, höher als 450 °C eingestellt wird, insbesondere im Bereich zwischen 500 °C und 20 600 °C. Als besonders wirtschaftlich stellte sich eine Temperatur von 535 °C heraus, sofern der Überschuss an Antriebsenergie zur Erzeugung elektrischer Energie benutzt werden soll. Die wirtschaftlich optimale Temperatur hängt jedoch in vielfältiger Weise 25 von den speziell vorliegenden Bedingungen ab und muss im jeweiligen Einzelfall ermittelt werden. Insbesondere kann die mechanische Energie außer zur Stromerzeugung auch zum Antrieb einer Kältemaschine oder anderer Verbraucher genutzt werden. Mit dem spezifischen Bedarf solcher zusätzlicher Verbraucher ändert sich auch die erforderliche Gaseintrittstemperatur der jeweiligen Expansionsstufen, wobei die 30 Gaseintrittstemperaturen in den verschiedenen Expansionsstufen durchaus auch verschieden sein können.

[0016] In einer Ausgestaltung der Erfindung beträgt daher die Gaseintrittstemperatur der Expansionsstufen zwischen 500 °C und 600 °C, bevorzugt 535 °C, wobei Antriebsenergie an weitere Verbraucher abgegeben wird.

[0017] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass mit der überschüssigen Antriebsenergie ein Generator zur Erzeugung elektrischer Energie angetrieben wird. Besonders bevorzugt wird hierzu ein Motorgenerator eingesetzt, der 35 aufgrund seiner Leistung auch allein in der Lage ist, die Verdichtung beim Starten der Anlage durchzuführen. Auf diese Weise wird der Einsatz einer Dampfturbine unnötig.

[0018] Sollte eine Dampfturbine schon vorhanden sein, etwa im Falle einer Nachrüstung einer bestehenden Anlage nach dem herkömmlichen Stand der Technik, besteht auch die Möglichkeit, die Dampfturbine zusätzlich zur Erzeugung elektrischer Energie einzusetzen und auf diese Weise eine deutliche Vergrößerung der elektrischen 5 Energieproduktion zu erreichen.

[0019] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Beispiels verdeutlicht. Gezeigt wird in Fig. 1 ein Blockfließbild einer Anlage zur Erzeugung von 68-prozentiger Salpetersäure nach dem Zweidruckverfahren, mit den wesentlichen Elementen Verdichtung, Verbrennung, Dampfgewinnung, Absorption und der erfindungsgemäßen, in diesem Beispiel zweistufigen Restgasexpansion, sowie den entsprechenden internen Wärmeverschiebungseinrichtungen und der Nutzung von Überschussenergie. Nicht dargestellt sind Einrichtungen zur Gasreinigung, Filterung, Temperatur-Feineinstellung, Regelung sowie Sekundärluftzugabe oder dergleichen.

15 [0020] Luft 1 wird in der Vorverdichtung 2 verdichtet und ein Teil davon wird als Verbrennungsluft 3 in der katalytischen Verbrennung 4 zusammen mit Ammoniak 5 verbrannt, wobei ein NO-reiches Gas 6 entsteht, welches eine Temperatur von ca. 900 °C aufweist. Dieses NO-reiche Gas 6 wird zunächst im Teilverdampfer / Überhitzer 7 leicht abgekühlt, das NO-reiche Gas 8 wird danach in den Gas-Gas-Wärmetauschern 9 und 10 zum Aufheizen des Restgases (siehe unten) genutzt, und schließlich im Teilverdampfer / Economizer 11 abgekühlt. Im Teilverdampfer / Economizer 11 wird aus Speisewasser 14 zunächst ein Gemisch aus Wasser / Dampf 12 erzeugt, woraus dann im Teilverdampfer / Überhitzer 7 überhitzter Dampf 13 gewonnen wird. Das abgekühlte NO-Gas 15 wird in der NO-Verdichtung 16 nachverdichtet. Das nachverdichtete NO-Gas 17 wird im Gas-Gas-Wärmetauscher 18 gekühlt und in der Absorption 19 zu Salpetersäure 20 umgesetzt.

30 [0021] Das von Stickoxiden weitgehend befreite Restgas 21 wird daraufhin in den Gas-Gas-Wärmetauschern 18, 22 und 10 auf 535 °C aufgeheizt und in die erste Expansionsstufe 23 geleitet, wo es unter Abgabe von Antriebsenergie auf einen geeigneten Druck teillentspannt wird. Hierbei kühlt sich das Restgas ab. Die dabei in Antriebsenergie umgesetzte Wärme des Restgases 24 wird daraufhin im Gas-Gas-Wärmetauscher 9 ersetzt, wobei das wiederaufgeheizte Restgas 25 mit 535 °C in die zweite Expansionsstufe 26 strömt, wo es unter Abgabe von Antriebsenergie auf Umgebungsdruck entspannt wird. Das entspannte Restgas 29 wird im Gas-Gas-Wärmetauscher 22 nachgekühlt und in die Atmosphäre 30 gegeben, wobei selbstverständlich 35

zwischen den einzelnen Schritten verschiedene, hier nicht dargestellte Maßnahmen zur Gasreinigung angeordnet werden können und sollen.

[0022] Die Verdichtungsstufen Vorverdichtung 2 und NO-Verdichtung 16 sowie die 5 Expansionsstufen 23 und 26 werden bevorzugt auf einer Antriebswelle 27 angeordnet, gegebenenfalls auch mit Getrieben miteinander verbunden, wobei diese Antriebswelle 27 die in den Expansionsstufen gewonnene Antriebsenergie den Verdichtungsstufen zur Verfügung stellt. Die Anordnung der Verdichtungs- und Expansionsstufen auf dieser Antriebswelle 27 ist dabei nicht auf die der in Fig. 1 gewählten Darstellung 10 beschränkt, sondern kann auch anders gewählt werden. Die Überschussenergie wird dabei einem Generator 28 zugeführt, der daraus elektrische Energie erzeugt, die ebenso wie der erzeugte Dampf 13 an externe Verbraucher abgegeben werden kann.

[0023] Eine Übersicht über die einzelnen Energiemengen in einem günstigen Betriebsfall ohne Gewinnung elektrischer Energie gibt die folgende Tabelle, wobei sich 15 die Energiemengen auf jeweils eine Tonne erzeugte Salpetersäure beziehen (kWh pro t HNO<sub>3</sub>), und negative Werte auf aufgenommene und positive auf abgegebene Energie verweisen:

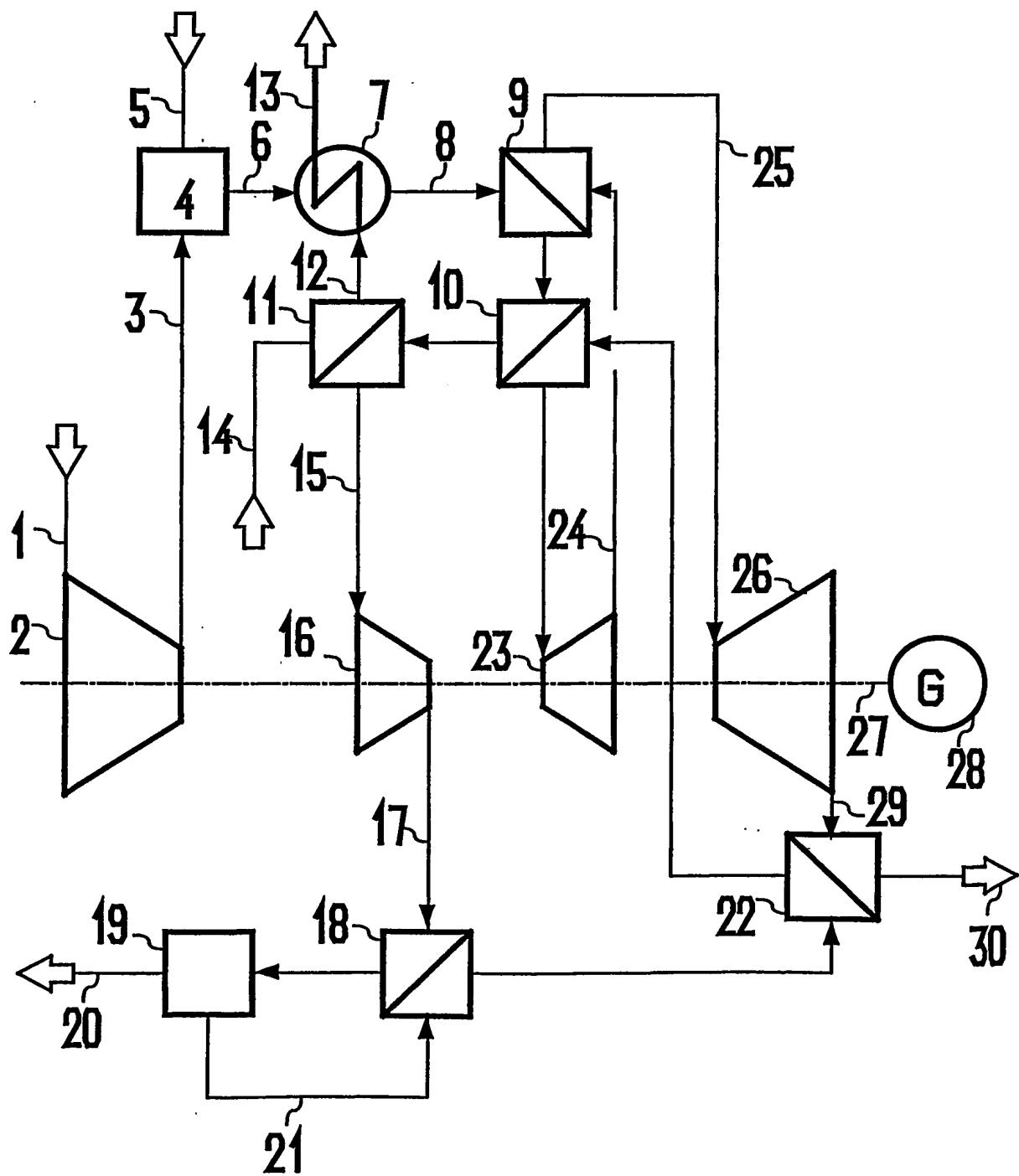
Salpetersäureanlage 1150 tato HNO <sub>3</sub> (100%)	herkömmliche Bauweise einstufige Entspannung	Vorliegende ERFINDUNG mehrstufige Entspannung
t-Eintritt Expander	430 °C	535 °C
Verdichtungsarbeit	-386.1 kWh / t HNO <sub>3</sub>	-386.1 kWh / t HNO <sub>3</sub>
Expanderarbeit	285.9 kWh / t HNO <sub>3</sub>	386.1 kWh / t HNO <sub>3</sub>
Hilfsantrieb	100.2 kWh / t HNO <sub>3</sub>	entfällt
Energieexport	200 kWh / t HNO <sub>3</sub>	250 kWh / t HNO <sub>3</sub>

**Bezugszeichenliste**

- 1 Luft
- 2 Vorverdichtung
- 3 Verbrennungsluft
- 4 katalytische Verbrennung
- 5 Ammoniak
- 6 NO-reiches Gas
- 7 Teilverdampfer / Überhitzer
- 8 NO-reiches Gas
- 9 Gas-Gas-Wärmetauscher
- 10 Gas-Gas-Wärmetauscher
- 11 Teilverdampfer / Economizer
- 12 Wasser / Dampf
- 13 überhitzter Dampf
- 14 Speisewasser
- 15 abgekühltes NO-Gas
- 16 NO-Verdichtung
- 17 nachverdichtetes NO-Gas
- 18 Gas-Gas-Wärmetauscher
- 19 Absorption
- 20 Salpetersäure
- 21 Restgas
- 22 Gas-Gas-Wärmetauscher
- 23 erste Expansionsstufe
- 24 teilentspanntes Restgas
- 25 wiederaufgeheiztes Restgas
- 26 zweite Expansionsstufe
- 27 Antriebswelle
- 28 Generator
- 29 entspanntes Restgas
- 30 Atmosphäre

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure einer Konzentration zwischen 50 und 76 % aus Ammoniak und sauerstoffhaltigem Gas unter Druck nach dem Eindruck- oder Zweidruckverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass
  - die Expansion des Restgases unter Gewinnung von Arbeit in mindestens zwei Stufen erfolgt,
  - wobei zwischen je zwei Expansionsstufen mindestens eine Einrichtung zur Aufheizung des zuvor entspannten Restgases auf eine Temperatur von über 450 °C angeordnet ist, welche Abwärme aus dem Herstellungsprozess von Salpetersäure verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaseintrittstemperatur der Expansionsstufen zwischen 500 °C und 600 °C, und bevorzugt 535 °C beträgt und Antriebsenergie an weitere Verbraucher abgegeben wird.
3. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mit der überschüssigen Antriebsenergie ein Generator zur Erzeugung elektrischer Energie angetrieben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Motorgenerator eingesetzt wird, der aufgrund seiner Leistung in der Lage ist, die Verdichtungsarbeit beim Neustart der Anlage allein durchzuführen.

Fig. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01538

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B21/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 945 400 A (KRUPP UHDE GMBH ;GHH BORSIG TURBOMASCHINEN GMBH (DE)) 29 September 1999 (1999-09-29) page 2, line 52 - line 58 page 4, line 38 - line 42 page 5, line 25 - line 53; figure 1 ---	1-4
A	US 4 263 267 A (HENCKENS ARNOLD ET AL) 21 April 1981 (1981-04-21) column 2, line 65 -column 3, line 55; figure 1 ---	1-4
A	EP 0 154 470 A (AIR PROD & CHEM) 11 September 1985 (1985-09-11) page 5, line 16 -page 6, line 22; figure 1 ---	1-4 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2003

Date of mailing of the international search report

29.07.2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

BENGT CHRISTENSSON/ELY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01538

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 68520 A (MAURER RAINER ; KRUPP UHDE GMBH (DE)) 20 September 2001 (2001-09-20) page 5, line 13 -page 8, line 24; figure 1 ---	1-4
A	DE 20 02 791 A (BAMAG VERFAHRENSTECHNIK GMBH) 29 July 1971 (1971-07-29) page 2 -page 5; figure 1 ---	1-4
A	DE 19 11 200 A (PINTSCH BAMAG AG) 17 September 1970 (1970-09-17) page 7 -page 11; figure 1 -----	1-4

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0945400	A 29-09-1999	DE 59901589 D1		11-07-2002
		EP 0945400 A2		29-09-1999
		ES 2177162 T3		01-12-2002
		JP 11314907 A		16-11-1999
US 4263267	A 21-04-1981	DE 2850054 A1		29-05-1980
		ES 485136 A1		16-05-1980
		FR 2441583 A1		13-06-1980
		GB 2035985 A ,B		25-06-1980
		IT 1125600 B		14-05-1986
		JP 55080708 A		18-06-1980
		NL 7907422 A		19-05-1980
EP 0154470	A 11-09-1985	GB 2154994 A		18-09-1985
		EP 0154470 A2		11-09-1985
		JP 60195010 A		03-10-1985
		NO 850721 A		02-09-1985
WO 0168520	A 20-09-2001	DE 10011335 A1		20-09-2001
		AU 4418101 A		24-09-2001
		WO 0168520 A1		20-09-2001
		EP 1261548 A1		04-12-2002
		NO 20024267 A		06-09-2002
DE 2002791	A 29-07-1971	DE 2002791 A1		29-07-1971
		AT 303074 B		10-11-1972
		BE 746491 A1		31-07-1970
		CA 928042 A1		12-06-1973
		DK 132656 B		19-01-1976
		ES 376742 A1		01-07-1972
		FI 54459 B		31-08-1978
		FR 2033106 A5		27-11-1970
		GB 1306581 A		14-02-1973
		JP 51045558 B		04-12-1976
		NL 7002857 A		01-09-1970
		PL 71817 B1		29-06-1974
		SE 363801 B		04-02-1974
		US 3716625 A		13-02-1973
DE 1911200	A 17-09-1970	DE 1911200 A1		17-09-1970
		AT 303074 B		10-11-1972
		BE 746491 A1		31-07-1970
		CA 928042 A1		12-06-1973
		CS 203906 B2		31-03-1981
		DK 132656 B		19-01-1976
		ES 376742 A1		01-07-1972
		FI 54459 B		31-08-1978
		FR 2033106 A5		27-11-1970
		GB 1306581 A		14-02-1973
		JP 51045558 B		04-12-1976
		NL 7002857 A		01-09-1970
		PL 71817 B1		29-06-1974
		SE 363801 B		04-02-1974
		US 3716625 A		13-02-1973

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01538

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B21/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 945 400 A (KRUPP UHDE GMBH ;GHH BORSIG TURBOMASCHINEN GMBH (DE)) 29. September 1999 (1999-09-29) Seite 2, Zeile 52 - Zeile 58 Seite 4, Zeile 38 - Zeile 42 Seite 5, Zeile 25 - Zeile 53; Abbildung 1 ---	1-4
A	US 4 263 267 A (HENCKENS ARNOLD ET AL) 21. April 1981 (1981-04-21) Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 55; Abbildung 1 ---	1-4
A	EP 0 154 470 A (AIR PROD & CHEM) 11. September 1985 (1985-09-11) Seite 5, Zeile 16 -Seite 6, Zeile 22; Abbildung 1 ---	1-4
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. Juni 2003

29.07.2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

BENGT CHRISTENSSON/ELY

## INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01538

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01 68520 A (MAURER RAINER ;KRUPP UHDE GMBH (DE)) 20. September 2001 (2001-09-20) Seite 5, Zeile 13 -Seite 8, Zeile 24; Abbildung 1 ---	1-4
A	DE 20 02 791 A (BAMAG VERFAHRENSTECHNIK GMBH) 29. Juli 1971 (1971-07-29) Seite 2 -Seite 5; Abbildung 1 ---	1-4
A	DE 19 11 200 A (PINTSCH BAMAG AG) 17. September 1970 (1970-09-17) Seite 7 -Seite 11; Abbildung 1 -----	1-4

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01538

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0945400	A	29-09-1999	DE EP ES JP	59901589 D1 0945400 A2 2177162 T3 11314907 A	11-07-2002 29-09-1999 01-12-2002 16-11-1999
US 4263267	A	21-04-1981	DE ES FR GB IT JP NL	2850054 A1 485136 A1 2441583 A1 2035985 A ,B 1125600 B 55080708 A 7907422 A	29-05-1980 16-05-1980 13-06-1980 25-06-1980 14-05-1986 18-06-1980 19-05-1980
EP 0154470	A	11-09-1985	GB EP JP NO	2154994 A 0154470 A2 60195010 A 850721 A	18-09-1985 11-09-1985 03-10-1985 02-09-1985
WO 0168520	A	20-09-2001	DE AU WO EP NO	10011335 A1 4418101 A 0168520 A1 1261548 A1 20024267 A	20-09-2001 24-09-2001 20-09-2001 04-12-2002 06-09-2002
DE 2002791	A	29-07-1971	DE AT BE CA DK ES FI FR GB JP NL PL SE US	2002791 A1 303074 B 746491 A1 928042 A1 132656 B 376742 A1 54459 B 2033106 A5 1306581 A 51045558 B 7002857 A 71817 B1 363801 B 3716625 A	29-07-1971 10-11-1972 31-07-1970 12-06-1973 19-01-1976 01-07-1972 31-08-1978 27-11-1970 14-02-1973 04-12-1976 01-09-1970 29-06-1974 04-02-1974 13-02-1973
DE 1911200	A	17-09-1970	DE AT BE CA CS DK ES FI FR GB JP NL PL SE US	1911200 A1 303074 B 746491 A1 928042 A1 203906 B2 132656 B 376742 A1 54459 B 2033106 A5 1306581 A 51045558 B 7002857 A 71817 B1 363801 B 3716625 A	17-09-1970 10-11-1972 31-07-1970 12-06-1973 31-03-1981 19-01-1976 01-07-1972 31-08-1978 27-11-1970 14-02-1973 04-12-1976 01-09-1970 29-06-1974 04-02-1974 13-02-1973